

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
23 mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/39964 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/06,  
7/42

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03426

(22) Date de dépôt international :  
6 novembre 2001 (06.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/14949 20 novembre 2000 (20.11.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COT-  
TARD, François [FR/FR]; 147, rue Louis Rouquier,  
F-92300 Levallois-Perret (FR). DE LA METTRIE,  
Roland [FR/FR]; 6, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le  
Vesinet (FR).

(74) Mandataire : LE BLAINVAUX, Françoise; L'Oréal -  
DPI, 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex  
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION FOR TREATING KERATINOUS MATERIALS COMPRISING A CATIONIC ASSOCIATIVE  
POLYURETHANE POLYMER AND A PROTECTING OR CONDITIONING AGENT

(54) Titre : COMPOSITION DE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLYMERE POLY-  
URETHANE ASSOCIATIF CATIONIQUE ET UN AGENT PROTECTEUR OU CONDITIONNEUR

(57) Abstract: The invention concerns a composition for treating keratinous fibres, in particular human keratinous fibres such as  
hair, comprising in a physiologically acceptable medium, at least a protecting or conditioning agent, and further at least a cationic  
associative polyurethane polymer. The invention also concerns methods and devices using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de traitement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques hu-  
maines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu physiologiquement et en particulier cosmétiquement acceptable, au moins  
un agent protecteur ou conditionneur, et en outre au moins un polymère polyuréthane associatif cationique. L'invention concerne éga-  
lement les procédés et dispositifs mettant en oeuvre ladite composition.

WO 02/39964 A1

**COMPOSITION DE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES  
COMPRENANT UN POLYMERE POLYURETHANE ASSOCIATIF CATIONIQUE  
ET UN AGENT PROTECTEUR OU CONDITIONNEUR.**

5

L'invention concerne une composition de traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu physiologiquement et en particulier cosmétiquement acceptable, au moins un agent protecteur ou conditionneur, et en outre au moins un polymère polyuréthane associatif cationique particulier.

10

Ces associations permettent d'améliorer le dépôt de l'agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques ainsi que les propriétés cosmétiques.

15

Il est bien connu que les cheveux sont sensibilisés ou fragilisés à des degrés divers par l'action des agents atmosphériques et notamment de la lumière, l'eau et l'humidité ainsi que par l'action répétée des différents traitements capillaires tels que le lavage, les permanentes, le défrisage, la teinture, la décoloration. De nombreuses publications divulguent que la lumière naturelle détruit certains

20

aminoacides des cheveux. Ces agressions altérant la fibre capillaire, elles en diminuent les propriétés mécaniques comme la résistance à la traction, la charge à la rupture et l'élasticité, ou leur résistance au gonflement dans un milieu aqueux. Les cheveux sont alors ternes, rêches et cassants. Les cheveux, contrairement à la peau, éclaircissent.

25

On sait également que notamment la lumière et les agents de lavage ont tendance à agresser la couleur naturelle des cheveux ainsi que la couleur artificielle des cheveux teints. La couleur des cheveux s'affaiblit peu à peu ou vire vers des nuances peu esthétiques ou indésirables.

30

On recherche depuis de nombreuses années, dans l'industrie cosmétique des substances permettant de protéger les cheveux des dégradations engendrées par les agressions atmosphériques, telles que la lumière et la chaleur et les

traitements. En particulier, on recherche des produits protégeant la couleur des fibres kératiniques colorées naturellement ou teintées artificiellement et préservant ou renforçant les propriétés mécaniques intrinsèques des fibres kératiniques (la résistance à la traction, la charge à la rupture et l'élasticité, ou leur résistance au gonflement dans un milieu aqueux).

Pour lutter contre ces dégradations de la kératine des cheveux, on a déjà proposé d'utiliser certaines substances susceptibles de filtrer les radiations lumineuses, comme l'acide 2-hydroxy-4-méthoxy benzophénone-5-sulfonique ou ses sels (FR-A-2 627 085) ou l'acide 4-(2-oxo-3-bornylidène méthyl) benzène sulfonique ou ses sels (EP-A-329 032) ou encore la lactoferrine (FR-A-2 673 839).

Cependant, ces filtres lorsqu'ils sont efficaces ne le sont qu'à des concentrations importantes. Or, à ces concentrations, les cheveux traités avec ces filtres présentent un toucher rêche et chargé. De plus, le démêlage est extrêmement difficile.

On a déjà préconisé dans les compositions pour le lavage ou le soin des matières kératiniques telles que les cheveux l'utilisation d'agents conditionneurs, notamment des polymères cationiques ou des silicones, pour faciliter le démêlage des cheveux et pour leur communiquer douceur et souplesse. Cependant, les avantages cosmétiques mentionnés ci-avant s'accompagnent malheureusement également, sur cheveux séchés, de certains effets cosmétiques jugés indésirables, à savoir un alourdissement de la coiffure (manque de légèreté du cheveu), un manque de lissage (cheveu non homogène de la racine à la pointe).

En outre, l'usage des polymères cationiques dans ce but présente divers inconvénients. En raison de leur forte affinité pour les cheveux, certains de ces polymères se déposent de façon importante lors d'utilisations répétées, et conduisent à des effets indésirables tel qu'un toucher désagréable, chargé, un raidissement des cheveux, et une adhésion interfibres affectant le coiffage. Ces

inconvenients sont accentués dans le cas de cheveux fins, qui manquent de nervosité et de volume.

Il est bien connu que des cheveux qui ont été sensibilisés (i.e. abîmés et/ou fragilisés) à des degrés divers sous l'action d'agents atmosphériques ou sous  
5 l'action de traitements mécaniques ou chimiques, tels que des colorations, des décolorations et/ou des permanentes, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer, et manquent de douceur.

En résumé, il s'avère que les compositions cosmétiques actuelles contenant des  
10 agents protecteurs ou conditionneurs, ne donnent pas complètement satisfaction.

La demanderesse a maintenant découvert que l'association d'un polyuréthane associatif cationique particulier avec des agents protecteurs ou conditionneurs permet de remédier à ces inconvenients.

15

Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées sur la question, il a maintenant été trouvé par la Demanderesse qu'en introduisant un polymère particulier dans les compositions en particulier capillaires à base d'agents protecteurs ou conditionneurs des matières kératiniques, il est possible d'augmenter le dépôt de  
20 l'agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques et par la même d'augmenter la protection ou le conditionnement.

De plus, la répartition des compositions lors de l'application sur les matières kératiniques est plus facile et se fait de façon plus homogène. Le dépôt est plus uniforme, de même que l'efficacité.

25

Sans vouloir limiter la présente invention à une quelconque théorie, il semblerait exister lors du rinçage, des interactions et/ou des affinités particulières entre l'agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques, les polymères polyuréthanes conformes à l'invention et les cheveux, qui favorisent un dépôt  
30 régulier, important et durable desdites agents protecteurs ou conditionneurs des matières kératiniques et polyuréthanes à la surface desdits cheveux, ce dépôt qualitatif et quantitatif étant probablement l'une des causes de l'amélioration

observée au niveau des propriétés finales, en particulier la facilité de coiffage, le maintien, la nervosité et le volume des cheveux traités.

Toutes ces découvertes sont à la base la présente invention.

- 5 Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques, comprenant, dans un milieu physiologiquement et en particulier cosmétiquement acceptable, au moins un agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques et au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I) ci-après,
- 10 A l'exclusion des compositions de teinture directe pour fibres kératiniques, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct et au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I),  
A l'exclusion des compositions de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant
- 15 d'oxydation et au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I),  
A l'exclusion des compositions prêtes à l'emploi pour la décoloration des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un agent oxydant et au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I),  
A l'exclusion des compositions prêtes à l'emploi pour la décoloration ou la
- 20 déformation des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un agent réducteur et au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I).

- Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I) dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant un agent protecteur ou conditionneur des matières
- 25 kératiniques.

- L'invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I) dans une composition cosmétique comprenant
- 30 un agent protecteur des matières kératiniques pour augmenter l'efficacité de cet agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I) dans une composition cosmétique comprenant un agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques pour améliorer le dépôt et/ou la fixation dudit agent protecteur sur les matières kératiniques.

5

Les différents objets de l'invention vont maintenant être détaillés. L'ensemble des significations et définitions des composés utilisés dans la présente invention données ci-dessous sont valables pour l'ensemble des objets de l'invention.

10 Des polymères capables de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules pour épaissir sont appelés « polymères associatifs ». Cette association physique donne lieu à des systèmes macromoléculaires thixotropes ou rhéofluidifiables, c'est-à-dire des systèmes dont la viscosité dépend des forces de cisaillement auxquelles ils sont soumis.

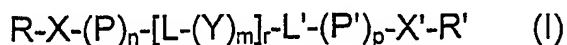
15 Les forces d'interactions mises en jeu peuvent être de nature très différente, par exemple de nature électrostatique, de type liaison hydrogène ou des interactions hydrophobes.

Un cas particulier de polymères associatifs sont des polymères amphiphiles, c'est-à-dire des polymères comportant une ou plusieurs parties hydrophiles qui

20 les rendent solubles dans l'eau et une ou plusieurs zones hydrophobes par lesquelles les polymères interagissent et se rassemblent entre eux ou avec d'autres molécules.

Leur structure chimique comprend au moins une zone hydrophile et au moins une  
25 zone hydrophobe, la ou les zones hydrophobes comprenant au moins une chaîne grasse, comportant notamment au moins 10 atomes de carbone et de préférence de 10 à 30 atomes de carbone.

La famille de polymères associatifs amphiphiles cationiques conforme à  
30 l'invention est représentée par la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;

5 X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L" ;

L, L' et L", identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;

10 P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et en particulier entre 1 et 25,

n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

15 la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

20 Dans un mode de réalisation préféré des polyuréthannes de la présente invention, les seuls groupements hydrophobes sont les groupes R et R' aux extrémités de chaîne.

Une famille préférée de polyuréthannes associatifs cationiques selon la présente invention est celle correspondant à la formule (I) ci-dessus dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

25 X, X' représentent chacun un groupe L",

n et p valent entre 1 et 1000 et

L, L', L", P, P', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

30 Une autre famille de polyuréthannes associatifs cationiques selon la présente invention est celle correspondant à la formule (I) ci-dessus dans laquelle R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un groupe L", n et p valent 0, et L, L', L", Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Le fait que n et p valent 0 signifie que ces polymères ne comportent pas de motifs dérivés d'un monomère à fonction amine, incorporé dans le polymère lors de la polycondensation. Les fonctions amine protonées de ces polyuréthannes résultent de l'hydrolyse de fonctions isocyanate, en excès, en bout de chaîne, suivie de l'alkylation des fonctions amine primaire formées par des agents d'alkylation à groupe hydrophobe, c'est-à-dire des composés de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

10 Encore une autre famille préférée de polyuréthannes associatifs cationiques selon la présente invention est celle correspondant à la formule (I) ci-dessus dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant  
15 une amine quaternaire,  
n et p valent zéro, et  
L, L', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polyuréthannes associatifs amphiphiles cationiques de l'invention est comprise de préférence entre 400 et 500 000, en particulier entre 1000 et 400 000 et idéalement entre 1000 et 300 000.

Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que P, O, N, S, ou un radical à chaîne perfluorée ou siliconée. Lorsqu'il désigne un radical hydrocarboné, le groupement hydrophobe comporte au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

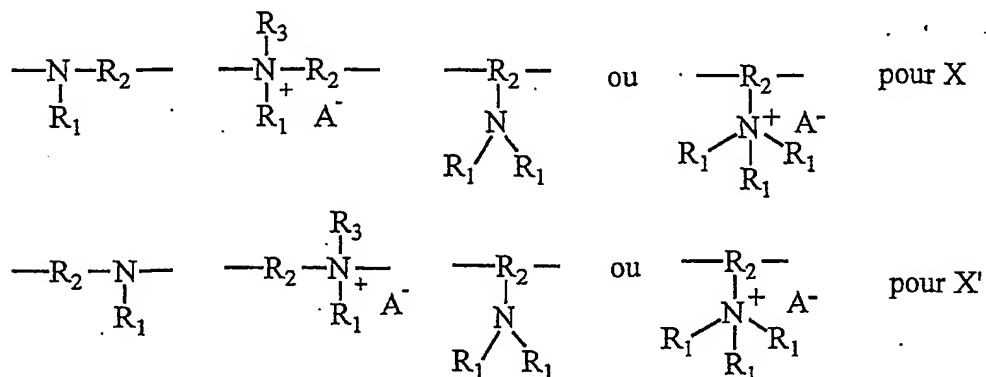
30 Préférentiellement, le groupement hydrophobe hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel.

A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Le groupement



hydrophobe peut également être un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

- Lorsque X et/ou X' désignent un groupement comportant une amine tertiaire ou quaternaire, X et/ou X' peuvent représenter l'une des formules suivantes :

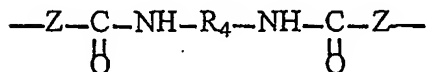


dans lesquelles :

- 10  $R_2$  représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;
- $R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en  $C_{1-30}$ , linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone
- 15 pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;
- $A^-$  est un contre-ion physiologiquement acceptable.

Les groupements L, L' et L'' représentent un groupe de formule :

20



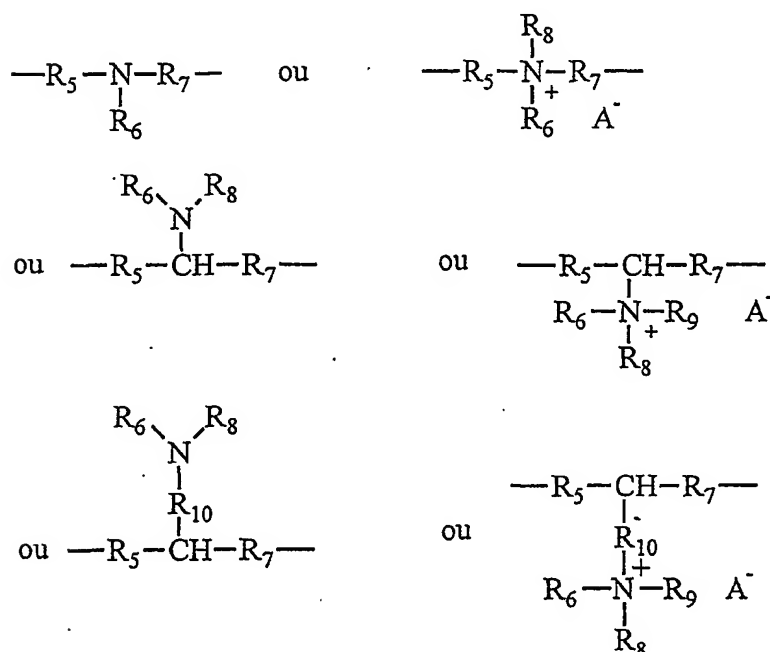
dans laquelle :

Z représente  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  ou  $-\text{NH}-$  ; et

R<sub>4</sub> représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

5

Les groupements P et P', comprenant une fonction amine peuvent représenter au moins l'une des formules suivantes :



10

dans lesquelles :

R<sub>5</sub> et R<sub>7</sub> ont les mêmes significations que R<sub>2</sub> défini précédemment;

R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> ont les mêmes significations que R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> définis précédemment ;

R<sub>10</sub> représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et

15

pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P,

et A<sup>-</sup> est un contre-ion physiologiquement acceptable.

En ce qui concerne la signification de Y, on entend par groupement hydrophile, un groupement hydrosoluble polymérique ou non.

20

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

Lorsqu'il s'agit, conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un  
5 poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

Les polyuréthannes amphiphiles associatifs cationiques de formule I selon l'invention sont formés à partir de diisocyanates et de différents composés possédant des fonctions à hydrogène labile. Les fonctions à hydrogène labile  
10 peuvent être des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire ou thiol donnant, après réaction avec les fonctions diisocyanates, respectivement des polyuréthannes, des polyurées et des polythiourées. Le terme "polyuréthannes" choisi pour désigner les nouveaux polymères associatifs de la présente invention englobe ces trois types de polymères à savoir les polyuréthannes proprement  
15 dits, les polyurées et les polythiourées ainsi que des copolymères de ceux-ci.

Un premier type de composés entrant dans la préparation du polymère de formule I de l'invention est un composé comportant au moins un motif à fonction amine. Ce composé peut être multifonctionnel, mais préférentiellement le composé est  
20 difonctionnel, c'est-à-dire que selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, ce composé comporte deux atomes d'hydrogène labile portés par exemple par une fonction hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou thiol. On peut également utiliser un mélange de composés multifonctionnels et difonctionnels dans lequel le pourcentage de composés multifonctionnels est  
25 faible.

Comme indiqué précédemment, ce composé peut comporter plus d'un motif à fonction amine. Il s'agit alors d'un polymère portant une répétition du motif à fonction amine.

Ce type de composés peut être représenté par l'une des formules suivantes :

30  $HZ-(P)_n-ZH,$

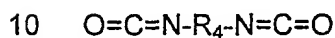
ou

$HZ-(P')_p-ZH$

dans lesquelles Z, P, P', n et p sont tels que définis plus haut.

A titre d'exemple de composé à fonction amine, on peut citer la N-méthyl-diéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine, la N-sulfoéthyl-diéthanolamine.

Le deuxième composé entrant dans la préparation du polymère de formule I selon l'invention est un diisocyanate correspondant à la formule :



dans lequel  $\text{R}_4$  est défini plus haut.

A titre d'exemple, on peut citer le méthylène-diphényl-diisocyanate, le méthylène-cyclohexane-diisocyanate, l'isophorone-diisocyanate, le toluène-diisocyanate, le naphthalène-diisocyanate, le butane-diisocyanate, l'hexane-diisocyanate.

Un troisième composé entrant dans la préparation du polymère de formule I selon l'invention est un composé hydrophobe destiné à former les groupes hydrophobes terminaux du polymère de formule I.

Ce composé est constitué d'un groupe hydrophobe et d'une fonction à hydrogène labile, par exemple une fonction hydroxyle, amine primaire ou secondaire, ou thiol.

A titre d'exemple, ce composé peut être un alcool gras, tel que notamment l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Lorsque ce composé comporte une chaîne polymérique, il peut s'agir par exemple du polybutadiène hydrogéné -hydroxyle.

Le groupe hydrophobe du composé de formule I selon l'invention peut également résulter de la réaction de quaternisation de l'amine tertiaire du composé comportant au moins un motif amine tertiaire. Ainsi, le groupement hydrophobe est introduit par l'agent quaternisant. Cet agent quaternisant est un composé de type  $\text{RQ}$  ou  $\text{R}'\text{Q}$ , dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Le polymère amphiphile associatif cationique de l'invention peut en outre comprendre une séquence hydrophile. Cette séquence est apportée par un quatrième type de composé entrant dans la préparation du polymère. Ce  
5 composé peut être multifonctionnel. Il est de préférence difonctionnel. On peut également avoir un mélange où le pourcentage en composé multifonctionnel est faible.

Les fonctions à hydrogène labile sont des fonctions alcool, amine primaire ou  
10 secondaire, ou thiol. Ce composé peut être un polymère terminé aux extrémités des chaînes par l'une de ces fonctions à hydrogène labile.

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

Lorsqu'il s'agit d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les  
15 polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

Le polymère préparé à partir des composés définis plus haut, est un polymère  
20 amphiphile associatif cationique de formule I selon la présente invention. Ce polymère est soluble ou dispersible dans l'eau et augmente de manière spectaculaire la viscosité de la solution aqueuse dans laquelle il est dissous ou dispersé.

25 Le groupe hydrophile noté Y dans la formule I est facultatif. En effet, les motifs à fonction amine quaternaire ou protonée peuvent suffire à apporter la solubilité ou l'hydrodispersibilité nécessaire pour ce type de polymère dans une solution aqueuse.

Bien que la présence d'un groupe Y hydrophile soit facultative, on préfère  
30 cependant des polyuréthannes amphiphiles associatifs cationiques comportant un tel groupe.

Les polyuréthanes cationiques selon l'invention sont de préférence hydrosolubles ou hydrodispersibles.

Le terme "hydrosoluble" ou "soluble dans l'eau" concernant les polyuréthanes associatifs de la présente invention signifie que ces polymères ont une solubilité dans l'eau à température ambiante au moins égale à 1 % en poids, c'est-à-dire que jusqu'à cette concentration, aucun précipité ne peut être détecté à l'œil nu et la solution est parfaitement limpide et homogène.

On entend par polyuréthanes "hydrodispersibles" ou "dispersibles dans l'eau" des polymères qui, lorsqu'on les met en suspension dans l'eau, forment spontanément des globules ayant une taille moyenne, mesurée par diffusion de la lumière sur un appareil de type Coulter, comprise entre 5 nm et 600 nm, et en particulier entre 5 nm et 500 nm.

Les polyuréthanes associatifs cationiques sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de traitement des matières kératiniques. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

Les agents protecteurs des matières kératiniques peuvent être tout agent actif utile pour prévenir ou limiter les dégradations dues aux agressions physiques ou chimiques.

Ainsi, l'agent protecteur des matières kératiniques peut être choisi parmi les filtres UV, les agents antiradicalaires, les agents antioxydants, les vitamines, les provitamines, les séquestrants.

Les filtres UV (systèmes filtrant les radiations UV) sont notamment choisis parmi les filtres hydrosolubles ou liposolubles, siliconés ou non siliconés et les nanoparticules d'oxydes minéraux dont la surface a éventuellement été traitée pour la rendre hydrophile ou hydrophobe.

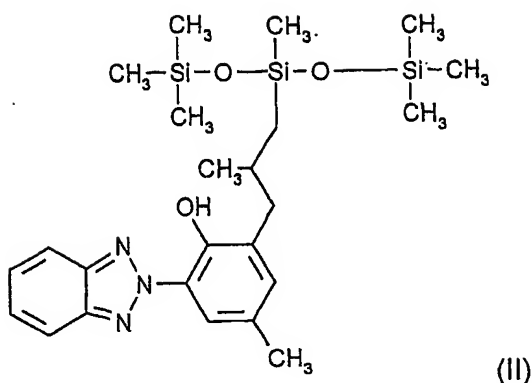
Les filtres UV hydrosolubles peuvent être choisis parmi par exemple, l'acide para-aminobenzoïque et ses sels, l'acide anthranilique et ses sels, l'acide salicylique et ses sels, l'acide p-hydroxycinnamique et ses sels, les dérivés sulfoniques de

benz-x-azole (benzothioazoles, benzimidazoles, benzoxazoles) et leurs sels, les dérivés sulfoniques de la benzophénone et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzyldène camphre et leurs sels, les dérivés de benzyldène camphre substitués par une amine quaternaire et leurs sels, les dérivés des acides  
5 phtalydène-camphosulfoniques et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzotriazole.

On peut également utiliser des polymères hydrophiles présentant, en outre et de par leur nature chimique, des propriétés de photoprotection contre le  
10 rayonnement UV. On peut citer les polymères comportant des groupements benzyldène camphre et/ou benzotriazole, substitués par des groupements sulfoniques ou ammonium quaternaires.

Comme filtres UV liposolubles (ou lipophiles) convenant à une mise en œuvre  
15 dans la présente invention, on peut notamment citer : les dérivés d'acide p-aminobenzoïque, tels que les esters ou amides d'acide p-aminobenzoïque ; les dérivés d'acide salicylique tels que les esters ; les dérivés de benzophénone ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés de diphenylacrylates ; les dérivés de benzofurannes ; les filtres UV polymères contenant un ou plusieurs résidus silico-  
20 organiques ; les esters d'acide cinnamique ; les dérivés de camphre ; les dérivés de trianilino-s-triazine ; l'ester éthylique d'acide urocanique ; les benzotriazoles ; les dérivés d'hydroxyphényltriazine ; les bis-résorcinol-dialkylaminotriazine ; et leurs mélanges.

25 Le filtre UV liposoluble (ou lipophile) selon l'invention est de préférence choisi parmi : l'octyl salicylate ; le 4-tertiobutyl 4'-méthoxydibenzoylméthane (PARSOL 1789 de GIVAUDAN) ; l'octocrylène ; le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyl (PARSOL MCX) et le composé de formule (II) suivante, ou 2-(2H-benzotriazole-2-yl)-4-méthyl-6-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]  
30 disiloxanyl]propynyl]phénol, décrit dans la demande de brevet EP-A-0 392 883 :



(II)

- D'autres filtres UV particulièrement préférés selon l'invention sont les dérivés de benzophénones tels que l'UVINUL MS 40 (Acide 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone-5-sulfonique) et l'UVINUL M40 (2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone) commercialisés par BASF, les dérivés de benzalmalonates tels que le PARSOL SLX (poly diméthyl/méthyl (3(4-(2,2-bis-éthoxycarbonylvinyl)-phénoxy)-propényl) siloxane) commercialisé par GIVAUDAN-ROURE, les dérivés de benzylidénecamphre tels que le MEXORYL SX (acide b-b'camphosulfonique [1-4 divinylbenzène]) fabriqué par la société CHIMEX, les dérivés de benzimidazole tels que l'EUSOLEX 232 (acide 2-phényl-benzimidazol-5-sulfonique) commercialisé par MERCK.
- 15 Les oxydes minéraux peuvent être choisis parmi les oxydes de titane, les oxydes de zinc et les oxydes de cérium.

- Les agents antioxydants et/ou antiradicalaires sont notamment choisis parmi les phénols tels que le BHA (tert-butyl-4-hydroxyanisole), le BHT (2,6-di-tert-butyl-p-crésol), le TBHQ (tertiobutylhydroquinone), les polyphénols tels que les oligomères proanthocyanidoliques et les flavonoïdes, les amines encombrées connues sous le vocable générique de HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) telles que la tétraaminopipéridine, l'acide érythorbique, les polyamines telles que la spermine, la cystéines, le glutathion, la superoxyde dismutase, la lactoferrine.
- 20
- 25



Les vitamines sont notamment choisies parmi l'acide ascorbique, la vitamine E, l'acétate de vitamine E, les vitamines B telles que les vitamines B3 et B5, la vitamine PP, la vitamine A et ses dérivés.

- 5 Les provitamines sont notamment choisies parmi le panthénol et le rétinol.

Les séquestrants sont choisis notamment parmi les DEQUEST tels que l'acide diéthylènetriamine pentaméthylène phosphonique et l'acide diéthylènetriamine tétraméthylène phosphonique et leurs sels, l'EDTA (acide éthylènediamine  
10 tétraacétique) et ses sels notamment de sodium ou de potassium.

Selon l'invention, le ou les agents protecteurs des matières kératiniques peuvent représenter de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 10% en poids et plus particulièrement de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de  
15 la composition finale.

Dans le cadre de la présente demande, on entend par agent conditionneur tout agent ayant pour fonction l'amélioration des propriétés cosmétiques des cheveux, en particulier la douceur, le démêlage, le toucher, l'électricité statique.

20

Les agents de conditionnement peuvent se présenter sous forme liquide, semi-solide ou solide tels que par exemple des huiles, des cires ou des gommes.

Selon l'invention, les agents conditionneurs peuvent être choisis parmi les huiles  
25 de synthèses telles que les poly-oléfines, les huiles minérales, les huiles végétales, les huiles fluorées ou perfluorées, les cires naturelles ou synthétiques, les silicones, les polymères cationiques, les composés de type céramide, les tensioactifs cationiques, les amines grasses, les acides gras et leurs dérivés, les alcools gras et leurs dérivés ainsi que les mélanges de ces différents composés.

30

Les agents conditionneurs préférés selon l'invention sont les polymères cationiques et les silicones.

Les huiles de synthèse sont notamment les polyoléfines en particulier les poly- $\alpha$ -oléfines et plus particulièrement :

- de type polybutène, hydrogéné ou non, et de préférence polyisobutène, hydrogéné ou non.

- 5 On utilise de préférence les oligomères d'isobutylène de poids moléculaire inférieur à 1000 et leurs mélange avec des polyisobutylènes de poids moléculaire supérieur à 1000 et de préférence compris entre 1000 et 15000.

A titre d'exemples de poly- $\alpha$ -oléfines utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut plus particulièrement mentionner les polyisobutènes vendus  
10 sous le nom de PERMETHYL 99 A, 101 A, 102 A, 104 A (n=16) et 106 A (n=38) par la Société PRESERSE Inc, ou bien encore les produits vendus sous le nom de ARLAMOL HD (n=3) par la Société ICI (n désignant le degré de polymérisation),

- de type polydécène, hydrogéné ou non.

- 15 De tels produits sont vendus par exemple sous les dénominations ETHYLFLO par la société ETHYL CORP., et d'ARLAMOL PAO par la société ICI.

Les huiles minérales pouvant être utilisées dans les compositions de l'invention sont choisies préférentiellement dans le groupe formé par :

- 20 - les hydrocarbures, tels que l'hexadécane et l'huile de paraffine ;

Les huiles animales ou végétales sont choisies préférentiellement dans le groupe formé par les huiles de tournesol, de maïs, de soja, d'avocat, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, les huiles de poisson, le  
25 tricaproylate de glycérol, ou les huiles végétales ou animales de formule  $R_9COOR_{10}$  dans laquelle  $R_9$  représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et  $R_{10}$  représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée contenant de 3 à 30 atomes de carbone en particulier alkyle ou alkényle, par exemple, l'huile de Purcellin ou la cire liquide de  
30 jojoba ;

On peut également utiliser les huiles essentielles naturelles ou synthétiques telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétivier, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix

de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géraniol, de cade et de bergamote;

Les cires sont des substances naturelles (animales ou végétales) ou synthétiques  
5 solides à température ambiante (20°-25°C). Elles sont insolubles dans l'eau, solubles dans les huiles et sont capables de former un film hydrofuge.

Sur la définition des cires, on peut citer par exemple P.D. Dorgan, Drug and Cosmetic Industry, Decembre 1983, pp. 30-33.

10

La cire ou les cires sont choisies notamment, parmi la cire de Carnauba, la cire de Candelilla, et la cire d'Alfa, la cire de paraffine, l'ozokérite, les cires végétales comme la cire d'olivier, la cire de riz, la cire de jojoba hydrogénée ou les cires absolues de fleurs telles que la cire essentielle de fleur de cassis vendue par la  
15 Société BERTIN (France), les cires animales comme les cires d'abeilles, ou les cires d'abeilles modifiées (cerabellina) ; d'autres cires ou matières premières cireuses utilisables selon l'invention sont notamment les cires marines telles que celle vendue par la Société SOPHIM sous la référence M82, les cires de polyéthylène ou de polyoléfines en général.

20

Les agents conditionneurs de type polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux traités par des compositions détergentes, à savoir notamment ceux décrits dans la  
25 demande de brevet EP-A- 0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

De manière encore plus générale, au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements  
30 cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou

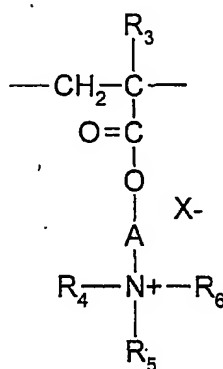
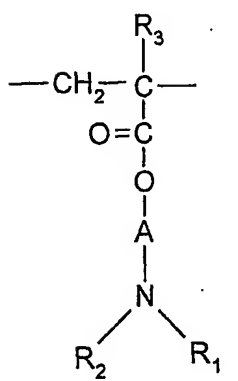
quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

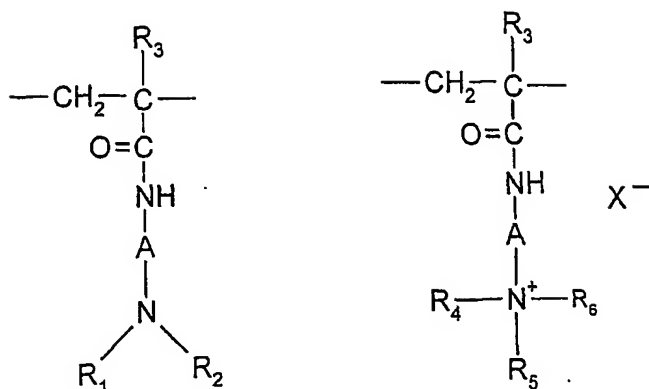
Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

Les polymères du type polyamine, polyamidoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment mentionnés, sont ceux décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:





dans lesquelles:

R<sub>3</sub>, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH<sub>3</sub>;

- 5 A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle

- 10 ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel que un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

15

Les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C1-C4), des acides acryliques ou

20 méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé
- 25 au sulfate de diméthyle ou avec un hlogénure de diméthyle tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY;
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP.
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP.

20

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

25

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl

30

triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus  
5 particulièrement les produits vendus sous la dénomination "CELQUAT L 200" et  
"CELQUAT H 100" par la Société NATIONAL STARCH.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les  
brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommés de guar contenant des  
10 groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommés  
de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl  
triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations  
15 commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR  
C162 par la société MEYHALL.

(5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents  
alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement  
20 interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles  
aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de  
quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans  
les brevets français 2.162.025 et 2.280.361 ;

(6) les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par  
polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces  
polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un  
dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-  
halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure  
25 d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé  
bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une  
bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un  
diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des

proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polymaoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 ;

5

(7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoyldialoylène triamine dans  
10 lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

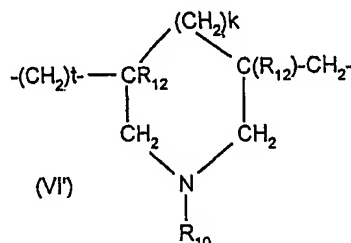
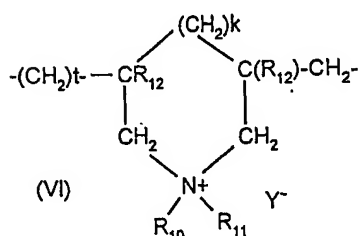
Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide  
15 adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine  
20 secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport  
25 au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la  
30 dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.



(9) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (VI) ou (VI') :

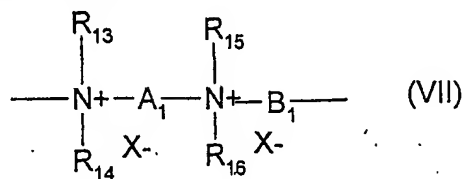


formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>12</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22  
 10 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C1-C4) ou R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate,  
 15 borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un  
 20 groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faibles  
 25 masses moléculaires moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurants répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

5         $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$ , identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$ , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second  
10 hétéroatome autre que l'azote ou bien  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$  représentent un radical alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou  $\text{-CO-O-R}_{17}\text{-D}$  ou  $\text{-CO-NH-R}_{17}\text{-D}$  où  $\text{R}_{17}$  est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

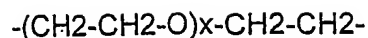
15         $\text{A}_1$  et  $\text{B}_1$  représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle,  
20 ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

$\text{X}^-$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

$\text{A}_1$ ,  $\text{R}_{13}$  et  $\text{R}_{15}$  peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si  $\text{A}_1$  désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,  $\text{B}_1$  peut également  
25 désigner un groupement  $(\text{CH}_2)_n\text{-CO-D-OC-(CH}_2)_n\text{-}$

dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule :  $\text{-O-Z-O-}$ , où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des  
30 formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



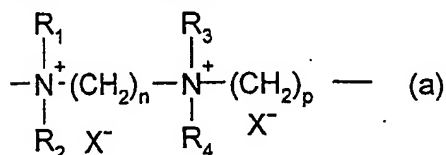
d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  ;

De préférence,  $\text{X}^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

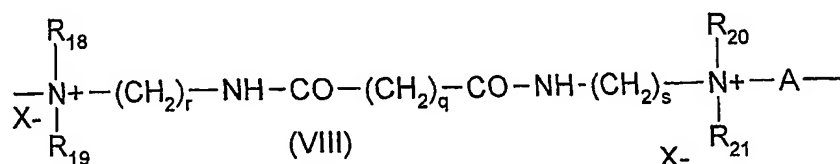
On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :



dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $\text{X}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

Un composé de formule (a) particulièrement préféré est celui pour lequel R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, représentent un radical méthyle et n = 3, p = 6 et X = Cl, dénommé Hexadimethrine chloride selon la nomenclature INCI (CTFA).

- 5 (11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (VIII):



formule dans laquelle :

- 10 R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>OH,

où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> ne représentent pas simultanément un atome

- 15 d'hydrogène,

r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et

6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

X<sup>-</sup> désigne un anion tel qu'un halogénure,

- 20 A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

25

On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" vendus par la société Miranol.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

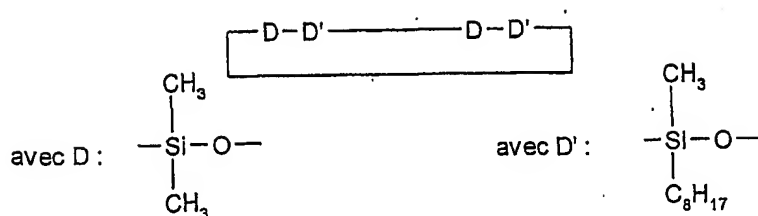
- 5 (13) Les polyamines comme le Polyquart® H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.

- 10 (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le
- 15 méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE® SC 92 » par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également
- 20 utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de « SALCARE® SC 95 » et « SALCARE® SC 96 » par la Société ALLIED COLLOIDS.

25

- D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneamines, en particulier des polyéthylèneamines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de
- 30 polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréthylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

- Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose quaternaires tels que les produits vendus sous la dénomination « JR 400 » par la Société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères cationiques, en
- 5 particulier les homopolymères ou copolymères de chlorure de diméthylallylammonium, vendus sous les dénominations « MERQUAT 100 », « MERQUAT 550 » et « MERQUAT S » par la société CALGON, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.
- 10 Les silicones utilisables conformément à l'invention sont en particulier des polyorganosiloxanes insolubles dans la composition et peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.
- Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter
- 15 NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academie Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.
- Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60° C et 260° C, et plus
- 20 particulièrement encore parmi :
- (i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE
- 25 ou "SILBIONE 70045 V 2" par RHONE POULENC, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHONE POULENC, ainsi que leurs mélanges.
- 30 On peut également citer les cyclopolymères du type diméthylsiloxanes/méthylakylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique :



On peut également citer les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le  
 5 mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à  $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ \text{ C}$ . Il s'agit, par exemple, du  
 10 décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and toilettries, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

15 On utilise de préférence des silicones non volatiles et plus particulièrement des polyalkylsiloxanes, des polyarylsiloxanes, des polyalkylarylsiloxanes, des gommes et des résines de silicones, des polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

20 Ces silicones sont plus particulièrement choisies parmi les polyalkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle ayant une viscosité de  $5 \cdot 10^{-6}$  à  $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ \text{ C}$  et de préférence  $1 \cdot 10^{-5}$  à  $1 \text{ m}^2/\text{s}$ . La viscosité des silicones est par exemple mesurée à  $25^\circ \text{ C}$  selon la norme ASTM 445 Appendice C.

25

Parmi ces polyalkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :

- les huiles SILBIONE des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL commercialisées par RHONE POULENC telles que par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
- les huiles de la série MIRASIL commercialisées par la société RHONE POULENC ;
- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que plus particulièrement la DC200 de viscosité 60 000 Cst ;
- les huiles VISCASIL de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

10

On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol (Dimethiconol selon la dénomination CTFA) tels que les huiles de la série 48 de la société RHONE POULENC .

- 15 Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polyalkyl ( $C_1$ - $C_{20}$ ) siloxanes.

- 20 Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité de  $1.10^{-5}$  à  $5.10^{-2}m^2/s$  à  $25^{\circ}C$ .

Parmi ces polyalkylarylsiloxanes on peut citer à titre d'exemple les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :

25

- . les huiles SILBIONE de la série 70 641 de RHONE POULENC ;
- . les huiles des séries RHODORSIL 70 633 et 763 de RHONE POULENC ;
- . l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- . les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
- 30 . les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
- . certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.



Les gommages de silicone utilisables conformément à l'invention sont notamment des polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre élevées comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles poly-phénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les polyisobutylènes, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécanes ou leurs mélanges.

10 On peut plus particulièrement citer les produits suivants :

- polydiméthylsiloxane
- les gommages polydiméthylsiloxanes/méthylvinylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
- 15 - polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxane.

Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

- 20 . les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (dénommé diméthiconol selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) et d'un poly-diméthylsiloxane cyclique (dénommé cyclométhicone selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING ;
- 25 . les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;
- 30 . les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m<sup>2</sup>/s et d'une huile SF 96 d'une

viscosité de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . Ce produit comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une huile SF 96.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention sont des  
5 systèmes siloxaniques réticulés renfermant les unités :  
 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ ,  $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ ,  $\text{RSiO}_{3/2}$  et  $\text{SiO}_{4/2}$  dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné possédant 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un radical alkyle inférieur en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , plus particulièrement méthyle, ou un  
10 radical phényle.

On peut citer parmi ces résines le produit commercialisé sous la dénomination "DOW CORNING 593" ou ceux commercialisés sous les dénominations "SILICONE FLUID SS 4230 et SS 4267" par la société GENERAL ELECTRIC et  
15 qui sont des silicones de structure diméthyl/triméthyl siloxane.

On peut également citer les résines du type triméthylsiloxysilicate commercialisées notamment sous les dénominations X22-4914, X21-5034 et X21-5037 par la société SHIN-ETSU.

20 Les silicones organo modifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

25 Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant  
30 éventuellement des groupements alkyle en  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  tels que les produits dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET L 722, L 7500, L 77, L 711

de la société UNION CARBIDE et l'alkyl (C<sub>12</sub>) méthicone copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;

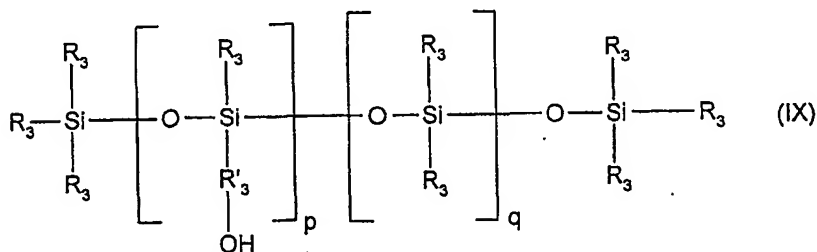
5 - des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

10

- des groupements thiols comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE ;

15 - des groupements alcoxylés comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT ;

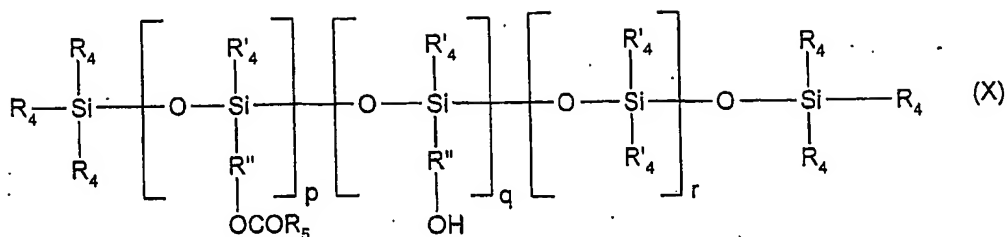
20 - des groupements hydroxylés comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR-A-85 16334 répondant à la formule (IX) :



dans laquelle les radicaux R<sub>3</sub> identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux méthyle et phényle ; au moins 60 % en mole des radicaux R<sub>3</sub> désignant méthyle ; le radical R'<sub>3</sub> est un chaînon alkylène divalent hydrocarboné en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> ;

25 p est compris entre 1 et 30 inclus ; q est compris entre 1 et 150 inclus ;

- des groupements acyloxyalkyle tels que par exemple les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732 et répondant à la formule (X) :



dans laquelle :

R<sub>4</sub> désigne un groupement méthyle, phényle, -OCOR<sub>5</sub>, hydroxyle, un seul des radicaux R<sub>4</sub> par atome de silicium pouvant être OH ;

5 R'<sub>4</sub> désigne méthyle, phényle ; au moins 60 % en proportion molaire de l'ensemble des radicaux R<sub>4</sub> et R'<sub>4</sub> désignant méthyle ;

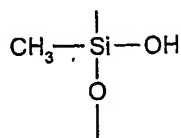
R<sub>5</sub> désigne alkyle ou alcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ;

R'' désigne un radical alkylène hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> ;

10 r est compris entre 1 et 120 inclus ;

p est compris entre 1 et 30 ;

q est égal à 0 ou est inférieur à 0,5 p, p + q étant compris entre 1 et 30 ; les polyorganosiloxanes de formule (VI) peuvent contenir des groupements :



15 dans des proportions ne dépassant pas 15 % de la somme p + q + r.

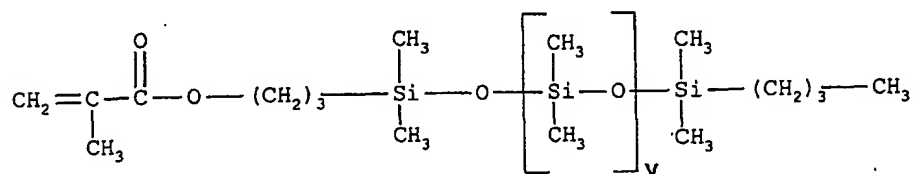
- des groupements anioniques du type carboxylique comme par exemple dans les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de la société CHISSO CORPORATION, ou de type alkylcarboxyliques comme ceux présents dans le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU ; 2-hydroxyalkylsulfonate ; 2-hydroxyalkylthiosulfate tels que les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL S201" et "ABIL S255".

25 - des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP 342 834. On peut citer par exemple le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.

Selon l'invention, on peut également utiliser des silicones comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-412 704, EP-A-412 707, EP-A-640 105 et WO 95/00578, EP-A-582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037. Ces polymères sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
- b) 0 à 40% en poids d'acide acrylique ;
- c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule :



avec  $v$  étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

25

Selon l'invention, toutes les silicones peuvent également être utilisées sous forme d'émulsions, de nanoémulsions ou de micrémulsions.

Les polyorganosiloxanes particulièrement préférés conformément à l'invention sont :

30

- les silicones non volatiles choisies dans la famille des polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle tels que les huiles ayant une viscosité comprise entre 0,2 et 2,5 m<sup>2</sup>/s à 25° C telles que les huiles de la série DC200 de  
5 DOW CORNING en particulier celle de viscosité 60 000 Cst, des séries SILBIONE 70047 et 47 et plus particulièrement l'huile 70 047 V 500 000 commercialisées par la société RHONE POULENC, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol tels que les diméthiconol ou les polyalkylarylsiloxanes tels que l'huile SILBIONE 70641 V 200 commercialisée par  
10 la société RHONE POULENC ;
- la résine d'organopolysiloxane commercialisée sous la dénomination DOW CORNING 593 ;
- 15 - les polysiloxanes à groupements aminés tels que les amodiméthicones ou les triméthylsilylamodiméthicone ;

Les protéines ou hydrolysats de protéines cationiques sont en particulier des polypeptides modifiés chimiquement portant en bout de chaîne, ou greffés sur  
20 celle-ci, des groupements ammonium quaternaire. Leur masse moléculaire peut varier par exemple de 1 500 à 10 000, et en particulier de 2 000 à 5 000 environ. Parmi ces composés, on peut citer notamment :

- les hydrolysats de collagène portant des groupements triéthylammonium  
25 tels que les produits vendus sous la dénomination "Quat-Pro E" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Triéthonium Hydrolyzed Collagen Ethosulfate" ;
- les hydrolysats de collagène portant des groupements chlorure de  
30 triméthylammonium et de triméthylstéarylammonium, vendus sous la dénomination de "Quat-Pro S" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Steartrimonium Hydrolyzed Collagen" ;

- les hydrolysats de protéines animales portant des groupements triméthylbenzylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "Crotein BTA" par la Société CRODA et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Benzyltrimonium hydrolyzed animal protein";

5

- les hydrolysats de protéines portant sur la chaîne polypeptidique des groupements ammonium quaternaire comportant au moins un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

10 Parmi ces hydrolysats de protéines, on peut citer entre autres :

- le "Croquat L" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en C<sub>12</sub> ;
- le "Croquat M" dont les groupements ammonium quaternaires comportent des groupements alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> ;

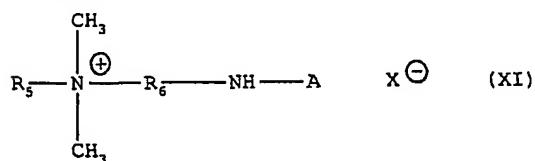
15 - le "Croquat S" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en C<sub>18</sub> ;

- le "Croprotein Q" dont les groupements ammonium quaternaires comportent au moins un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Ces différents produits sont vendus par la Société Croda.

20

D'autres protéines ou hydrolysats quaternisés sont par exemple ceux répondant à la formule :



dans laquelle X<sup>-</sup> est un anion d'un acide organique ou minéral, A désigne un reste

25 de protéine dérivé d'hydrolysats de protéine de collagène, R<sub>5</sub> désigne un groupement lipophile comportant jusqu'à 30 atomes de carbone, R<sub>6</sub> représente un groupement alkylène ayant 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer par exemple les produits vendus par la Société Inolex, sous la dénomination "Lexein QX 3000", appelé dans le dictionnaire CTFA "Cocotrimonium Collagent Hydrolysate".

30

On peut encore citer les protéines végétales quaternisées telles que les protéines de blé, de maïs ou de soja : comme protéines de blé quaternisées, on peut citer celles commercialisées par la Société Croda sous les dénominations "Hydrotriticum WQ ou QM", appelées dans le dictionnaire CTFA "Cocodimonium  
5 Hydrolysed wheat protein", "Hydrotriticum QL" appelée dans le dictionnaire CTFA "Laurdimonium hydrolysed wheat protein", ou encore "Hydrotriticum QS", appelée dans le dictionnaire CTFA "Steardimonium hydrolysed wheat protein".

Selon la présente invention, Les composés de type céramide sont notamment les  
10 céramides et/ou les glycoscéramides et/ou les pseudocéramides et/ou les néocéramides, naturelles ou synthétiques.

Des composés de type céramide sont par exemple décrits dans les demandes de brevet DE4424530, DE4424533, DE4402929, DE4420736, WO95/23807,  
15 WO94/07844, EP-A-0646572, WO95/16665, FR-2 673 179, EP-A-0227994 et WO 94/07844, WO94/24097, WO94/10131 dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

Des composés de type céramides particulièrement préférés selon l'invention sont  
20 par exemple :

- le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,
- 25 - le 2-N-béhénoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaroyl phytosphingosine,
- le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol
- 30 - le (bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide),
- le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique .
- le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine

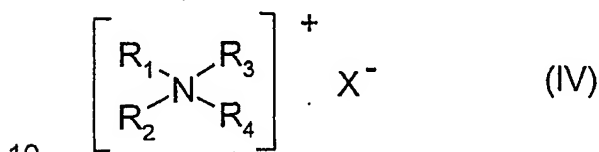


ou les mélanges de ces composés.

On peut également utiliser des tensioactifs cationiques parmi lesquels on peut citer en particulier : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire ; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

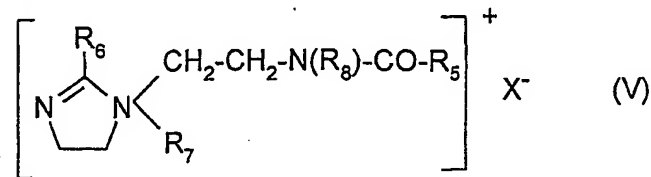
Les sels d'ammonium quaternaires sont par exemple :

- ceux qui présentent la formule générale (IV) suivante :



dans laquelle les radicaux  $R_1$  à  $R_4$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, polyoxyalkylène( $C_2-C_6$ ), alkylamide, alkyl( $C_{12}-C_{22}$ )amido alkyle( $C_2-C_6$ ), alkyl( $C_{12}-C_{22}$ )acétate, hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 30 atomes de carbone; X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl( $C_2-C_6$ )sulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates,

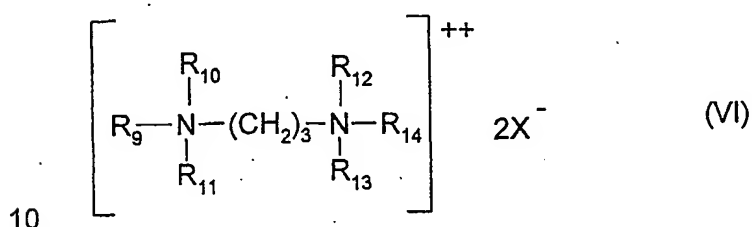
- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium, comme par exemple celui de formule (V) suivante :



dans laquelle  $R_5$  représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif,  $R_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,  $R_7$  représente un radical alkyle en  $C_1-$

C<sub>4</sub>, R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates. De préférence, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R<sub>7</sub> désigne méthyle, R<sub>8</sub> désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination «REWOQUAT W 75» par la société REWO,

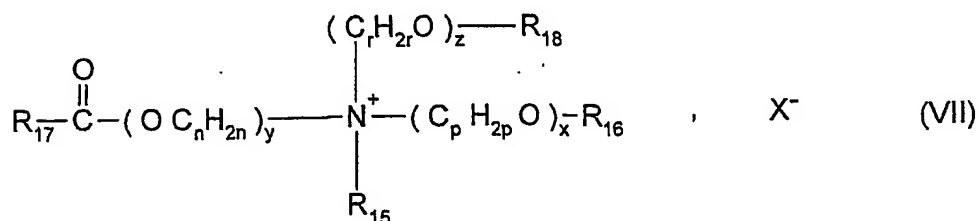
- les sels de diammonium quaternaire de formule (VI) :



dans laquelle R<sub>9</sub> désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub>, identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates. De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propane-sulfonate de diammonium.

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester

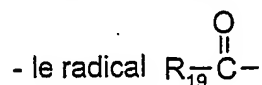
Les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester utilisables selon l'invention sont par exemple ceux de formule (VII) suivante :



dans laquelle :

- R<sub>15</sub> est choisi parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

- R<sub>16</sub> est choisi parmi :



5 - les radicaux R<sub>20</sub> hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

- R<sub>18</sub> est choisi parmi :



10 - les radicaux R<sub>22</sub> hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

- R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;

15 - n, p et r, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;

- y est un entier valant de 1 à 10 ;

- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;

- X<sup>-</sup> est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

20 sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15 , que lorsque x vaut 0 alors R<sub>16</sub> désigne R<sub>20</sub> et que lorsque z vaut 0 alors R<sub>18</sub> désigne R<sub>22</sub>.

Les radicaux alkyles R<sub>15</sub> peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

25

De préférence R<sub>15</sub> désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.

Avantageusement, la somme x + y + z vaut de 1 à 10.

30

Lorsque  $R_{16}$  est un radical  $R_{20}$  hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

5 Lorsque  $R_{18}$  est un radical  $R_{22}$  hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

Avantageusement,  $R_{17}$ ,  $R_{19}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en  $C_{11}$ - $C_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en  
10  $C_{11}$ - $C_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

De préférence,  $x$  et  $z$ , identiques ou différents, valent 0 ou 1.

Avantageusement,  $y$  est égal à 1.

De préférence,  $n$ ,  $p$  et  $r$ , identiques ou différents, valent 2 ou 3 et encore plus  
15 particulièrement sont égaux à 2.

L'anion est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide  
20 organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

L'anion  $X^-$  est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

25 On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (VII) dans laquelle :

-  $R_{15}$  désigne un radical méthyle ou éthyle,

-  $x$  et  $y$  sont égaux à 1 ;

-  $z$  est égal à 0 ou 1 ;

30 -  $n$ ,  $p$  et  $r$  sont égaux à 2 ;

-  $R_{16}$  est choisi parmi :

- le radical  $R_{19}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
  - les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>
  - l'atome d'hydrogène ;
  - R<sub>18</sub> est choisi parmi :
- 5
- le radical  $R_{21}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
  - l'atome d'hydrogène ;

R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et de préférence parmi les radicaux alkyles et alcényle en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple les composés de formule (VII) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl diméthyl ammonium, de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, de triacyloxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl hydroxyéthyl diméthyl ammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus par exemple par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent alkylant tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence),

le méthanesulfonate de méthyle, le paratoluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations  
5 DEHYQUART par la société HENKEL, STEPANQUAT par la société STEPAN, NOXAMIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société REWO-WITCO.

On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester  
10 décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (IV) on préfère, d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme par exemple les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium, dans lesquels le radical  
15 alkyl comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyl diméthyl stéaryl ammonium ou encore, d'autre part, le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl (myristyl acétate) ammonium commercialisé sous la dénomination «CERAPHYL 70» par la société  
20 VAN DYK.

Les alcools gras peuvent être choisis parmi les alcools gras en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, linéaires ou ramifiés ;.

25 Plus particulièrement, les alcools gras sont choisis parmi les alcools laurique, myristique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique, l'alcool isostéarylique, isocétylique et oléique et leurs mélanges.

Les acides gras sont choisis plus particulièrement parmi l'acide myristique, l'acide  
30 palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique et l'acide isostéarique,

Les dérivés d'alcools gras ou d'acides gras sont notamment les esters d'acides carboxyliques en particulier les esters mono, di, tri ou tétracarboxyliques.

Les esters d'acides monocarboxyliques sont notamment les monoesters d'acides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub> et  
5 d'alcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub>, le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 10.

Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle  
10 en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ;  
15 ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pélargonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle,  
20 de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle.

On peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C<sub>4</sub>-  
25 C<sub>22</sub> et d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en C<sub>2</sub>-C<sub>26</sub>.

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undecylénate de glycéryle ; le stéarate  
30 d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate le dicaprâte de propylène glycol ; l'érucate de tridécyle ; le citrate de

triisopropyle ; le citrate de triisotéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle.

5 Parmi les esters cités ci-dessus, on préfère utiliser les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle et l'isononate d'isononyle, l'octanoate de cétyle.

10

Les huiles fluorées sont par exemple les perfluoropolyéthers décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-486135 et les composés fluorohydrocarbonés décrites notamment dans la demande de brevet WO 93/11103. L'enseignement de ces deux demandes est totalement inclus dans la présente demande à titre de

15 référence.

Le terme de composés fluorohydrocarbonés désigne des composés dont la structure chimique comporte un squelette carboné dont certains atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de fluor.

20

Les huiles fluorées peuvent également être des fluorocarbures tels que des fluoramines par exemple la perfluorotributylamine, des hydrocarbures fluorés, par exemple le perfluorodécahydronaphtalène, des fluoroesters et des fluoroethers ;

25 Les perfluoropolyéthers sont par exemple vendus sous les dénominations commerciales FOMBLIN par la société MONTEFLUOS et KRYTOX par la société DU PONT.

30 Parmi les composés fluorohydrocarbonés, on peut également citer les esters d'acides gras fluorés tels que le produits vendu sous la dénomination NOFABLE FO par la société NIPPON OIL.



Il est bien entendu possible de mettre en oeuvre des mélanges d'agents conditionneur.

5 Selon l'invention, le ou les agents conditionneurs peuvent représenter de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 10% en poids et plus particulièrement de 0,1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

10 Les compositions de l'invention contiennent en outre avantageusement au moins un agent tensioactif qui est généralement présent en une quantité comprise entre 0,1% et 60% en poids environ, de préférence entre 1% et 40% et encore plus préférentiellement entre 5% et 30%, par rapport au poids total de la composition.

15 Cet agent tensioactif peut être choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, amphotères, non-ioniques, ou leurs mélanges.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

20 (i) Tensioactif(s) anionique(s) :

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

25 Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -  
30 oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates ; les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou

acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl ( $C_6-C_{24}$ ) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6-C_{24}$ )aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6-C_{24}$ ) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser selon l'invention les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersulfates et leurs mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

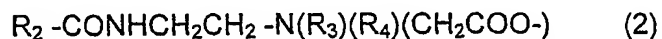
Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ;

les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent  
 5 des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s):

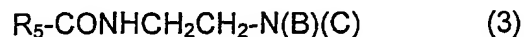
Les agents tensioactifs amphotères, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de  
 10 la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou  
 15 phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous les  
 20 dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et de structures :



dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle dérivé d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>3</sub>  
 25 désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>4</sub> un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

30 B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> -Y', avec z = 1 ou 2,  
 X' désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène  
 Y' désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub> - CHOH - SO<sub>3</sub>H

R<sub>5</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>9</sub> -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un radical C<sub>17</sub> insaturé.

- 5 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

10 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL C2M concentré par la société RHONE POULENC.

- 15 Dans les compositions conformes à l'invention, on utilise de préférence des mélanges d'agents tensioactifs et en particulier des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et d'agents tensioactifs amphotères ou non ioniques. Un mélange particulièrement préféré est un mélange constitué d'au moins un agent tensioactif anionique et
- 20 d'au moins un agent tensioactif amphotère.

- On utilise de préférence un agent tensioactif anionique choisi parmi les alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>) sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, les alkyl (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)éthersulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium oxyéthylénés à
- 25 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, le cocoyl iséthionate de sodium et l'alphaoléfine(C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>) sulfonate de sodium et leurs mélange avec :
- soit un agent tensioactif amphotère tel que les dérivés d'amine dénommés disodiumcocoamphodipropionate ou sodiumcocoamphopropionate commercialisés notamment par la société RHONE POULENC sous la
- 30 dénomination commerciale "MIRANOL C2M CONC" en solution aqueuse à 38 % de matière active ou sous la dénomination MIRANOL C32;

- soit un agent tensioactif amphotère de type zwitterionique tel que les alkylbétaïnes en particulier la cocobétaïne commercialisée sous la dénomination "DEHYTON AB 30" en solution aqueuse à 32 % de MA par la société HENKEL.

- 5 La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les parfums, les agents nacrants, les conservateurs, les polymères anioniques ou non ioniques, les protéines non cationiques, les hydrolysats de protéines non cationiques, l'acide méthyl-18 eicosanoïque, les hydroxyacides, d'autres polymères associatifs que ceux de l'invention et en
- 10 particulier des polyuréthanes associatifs non ioniques polyéther et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique qui n'affecte pas les propriétés des compositions selon l'invention.

- Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la
- 15 composition. La quantité précise de chaque additif est déterminée facilement par l'homme du métier selon sa nature et sa fonction.

- Les compositions conformes à l'invention peuvent être plus particulièrement
- 20 utilisées pour le lavage ou le traitement des matières kératiniques telles que les cheveux, la peau, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, le cuir chevelu et plus particulièrement les cheveux.

- En particulier, les compositions selon l'invention sont des compositions
- 25 détergentes telles que des shampooings, des gels-douche et des bains moussants. Dans ce mode de réalisation de l'invention, les compositions comprennent une base lavante, généralement aqueuse.

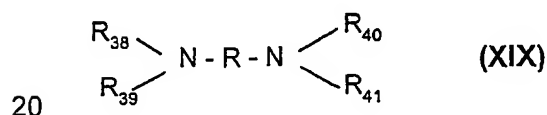
- Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis,
- 30 seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques tels que définis ci-dessus.

La quantité et la qualité de la base lavante sont celles suffisantes pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant.

Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 50 % en poids, de préférence de 6 % à 35 % en poids, et encore plus préférentiellement de 8 % à 25 % en poids, du poids total de la composition finale

Le pH de la composition appliquée sur les matières kératiniques est généralement compris entre les valeurs 2 et 11. Il est de préférence compris entre 3 et 8, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique des compositions appliquées sur des matières kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les ethylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> et R<sub>41</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

Le milieu physiologiquement et en particulier cosmétiquement acceptable peut être constitué uniquement par de l'eau, par un solvant cosmétiquement acceptable ou par un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable tel que notamment un alcool inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, comme l'éthanol, l'isopropanol, le  
5 tertibutanol, le n-butanol ; les alkylèneglycols comme le propylèneglycol, les éthers de glycols.

L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que la peau ou les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur  
10 les matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

Ainsi, ce procédé selon l'invention permet le maintien de la coiffure, le traitement, le soin ou le lavage ou le démaquillage de la peau, des cheveux ou de toute autre  
15 matière kératinique.

Les compositions de l'invention peuvent également se présenter sous forme d'après-shampooing à rincer ou non, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à  
20 rincer, à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

Les compositions de l'invention peuvent encore se présenter sous la forme de  
25 compositions lavantes pour la peau, et en particulier sous la forme de solutions ou de gels pour le bain ou la douche ou de produits démaquillants.

Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de lotions aqueuses ou hydroalcooliques pour le soin de la peau et/ou des cheveux.

30

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, d'émulsion, de lotion épaissie ou de mousse et être

utilisées pour la peau, les ongles, les cils, les lèvres et plus particulièrement les cheveux.

Les compositions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour le traitement des cheveux.

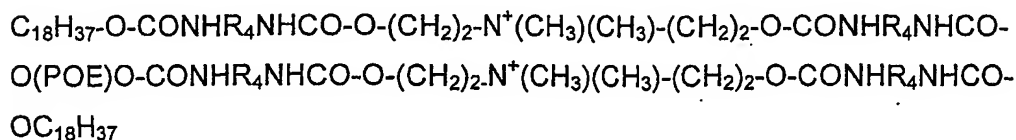
Dans tout ce qui suit ou ce qui précède, les pourcentages exprimés sont en poids.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits.

## EXEMPLES

Dans les exemples, MA signifie matière active.

Le polymère 1 est le polymère suivant :



avec :

contre ion :  $CH_3SO_4^-$

$R_4$  = méthylènedicyclohexyle

Dans un réacteur de 500 ml avec agitation mécanique centrale, thermomètre, réfrigérant et introduction d'azote, on introduit 0.01 moles de PEG150 + 0.0006 moles de 2-éthylhexanoate d'étain + 100ml de tétrahydrofuranne ( THF ).



On agite à température ambiante pour obtenir une solution homogène puis on introduit goutte à goutte 0.02 mole de méthylènedicyclohexyle 4,4'-diisocyanate en restant à la température ambiante.

On chauffe ensuite au reflux du solvant ( 66°C ) en 30 minutes et on laisse à cette température pendant environ 15 heures.

On introduit ensuite 0.02 moles de N-méthyl-diéthanolamine que l'on laisse réagir pendant 2 heures à 66°C (on contrôle par IR la disparition de la bande CNO de l'isocyanate) puis on ajoute 0.02 moles de méthylènedicyclohexyle 4,4'-diisocyanate que l'on laisse réagir pendant 3 heures (on contrôle par IR la disparition de la bande CNO de l'isocyanate) et enfin 0.02 moles d'octadécanol.

On laisse encore 3 heures supplémentaires au reflux du solvant.

Le polymère est ensuite quaternisé par 0.022 moles de diméthylsulfate.

Le milieu réactionnel s'opacifie, le chauffage est maintenu à 66°C pendant 48 heures.

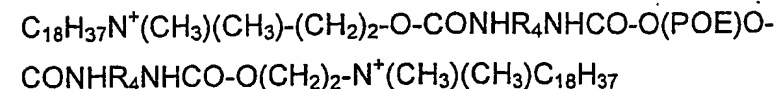
On laisse revenir à la température ambiante.

Le polyuréthane est purifié par précipitation dans l'éther de pétrole, filtré et séché sous vide à 55°C jusqu'à un poids constant.

Le produit au final se présente sous l'aspect d'une poudre blanche.

Le rendement est de 88%.

Le polymère 2 est le polymère suivant :



avec :

$\text{R}_4$  = méthylènedicyclohexyle

Contre ion :  $\text{Br}^-$

Dans un réacteur de 500 ml avec agitation mécanique centrale, thermomètre, réfrigérant et introduction d'azote, on introduit 0.01 moles de PEG150 + 0.0006 moles de 2-éthylhexanoate d'étain + 100ml de tétrahydrofuranne ( THF ).

On agite à température ambiante pour obtenir une solution homogène puis on introduit goutte à goutte 0.02 mole de méthylènedicyclohexyle 4,4'-diisocyanate en restant à la température ambiante (on contrôle par IR la disparition de la bande CNO de l'isocyanate).

- 5 On introduit ensuite 0.02 moles de N-N diméthyléthanol amine et on laisse à 66°C pendant 4 heures.

Le polymère est ensuite quaternisé par 0.024 moles de bromure de stéaryle.

Le chauffage est alors maintenu à 66°C pendant 24 heures.

On laisse revenir à la température ambiante.

- 10 Le polyuréthane est purifié par précipitation dans l'éther de pétrole, filtré et séché sous vide à 55°C jusqu'à un poids constant.

Le produit au final se présente sous l'aspect d'une poudre blanche.

Le rendement est de 92%.

15

#### EXEMPLE 1

On a réalisé une composition de shampoing :

- Lauryléthersulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène à 28% de MA	17 gMA
- Cocoylbétaïne à 30% de MA	2,5 gMA
- Polymère 1	1 g MA
- Monoisopropanolamide d'acides de coprah	0,6 g
- Acide 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone-5-sulfonique (UVINUL MS 40 de BASF)	0,1 g
- Parfum, conservateurs	qs
- Eau déminéralisée qsp	100 g

20

Les cheveux traités avec ce shampoing sont lisses, doux et protégés de l'action néfaste de la lumière.

EXEMPLE 2

On a réalisé la composition de shampooing suivante :

- Lauryléthersulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène à 30% MA	10 gMA
- Cocoylbétaïne à 30%MA	4 gMA
- Polymère 2	0,5 g MA
- Polydiméthylsiloxane de viscosité 300.000 cSt (Silicone AK300000 de WACKER)	0,5 g
- Gomme de xanthane	1 g
- Acide citrique qs pH	7
- Eau déminéralisée qsp	100 g

- 5 Les cheveux traités avec ce shampooing sont lisses et doux.

EXEMPLE 3

- 10 On a réalisé un après-shampooing conforme à l'invention de composition suivante :

- Polymère 1	0,5 g MA
- Chlorure de béhényl triméthyl ammonium	1,5 g MA
- Mélange d'alcool cétyl stéarylique et d'alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné 33 OE (80/20)	4 g
- Eau déminéralisée qsp	100 g

EXEMPLE 4

20

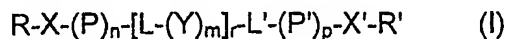
On a réalisé un après-shampooing conforme à l'invention de composition suivante :

- Polymère 2	0,5 gMA
25 - Chlorure de béhényl triméthyl ammonium	1,5 g MA

- N-oléoyl dihydrosphingosine	0,5 g
- Eau	qsp
	100 g

**REVENDICATIONS**

1. Composition de traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres  
kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant dans un milieu  
5 physiologiquement et en particulier cosmétiquement acceptable au moins un  
agent protecteur et/ou conditionneur et au moins un polyuréthane associatif  
cationique de formule I :



dans laquelle :

- 10 R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un  
atome d'hydrogène ;  
X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une  
fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le  
groupement L" ;  
15 L, L' et L", identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un  
diisocyanate ;  
P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une  
fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;  
Y représente un groupement hydrophile ;  
20 r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et en  
particulier entre 1 et 25,  
n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;  
la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et  
au moins un groupement hydrophobe,  
25 A l'exclusion des compositions de teinture directe pour fibres kératiniques,  
comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct  
et au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I),  
A l'exclusion des compositions de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques,  
comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant  
30 d'oxydation et au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I),  
A l'exclusion des compositions prêtes à l'emploi pour la décoloration des fibres  
kératiniques comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins  
un agent oxydant et au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I),

A l'exclusion des compositions prêtes à l'emploi pour la décoloration ou la déformation des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un agent réducteur et au moins un polyuréthane associatif cationique de formule (I).

5

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que les seuls groupements hydrophobes sont les groupes R et R' aux extrémités de chaîne.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que R et

10 R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un groupe L", n et p valent entre 1 et 1000 et L, L', L", P, P', Y et m ont la signification indiquée dans la revendication 1.

4. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que R et

15 R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un groupe L", n et p valent 0 et L, L', L", Y et m ont la signification indiquée dans la revendication 1.

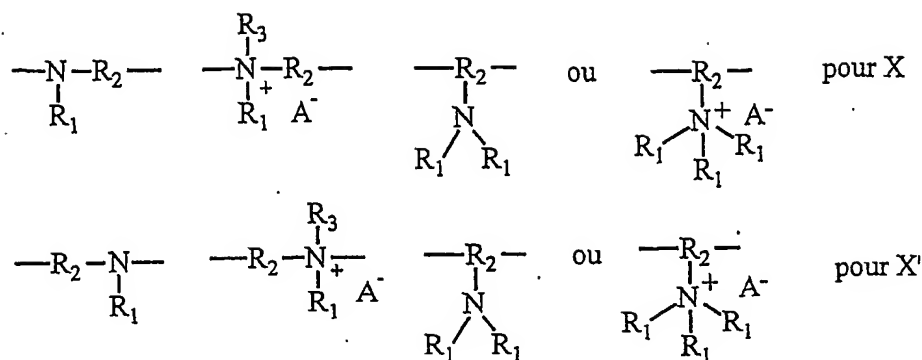
5. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que R et

20 R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire, n et p valent zéro, et L, L', Y et m ont la signification indiquée dans la revendication 1.

25 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que R et R' représentent un radical ou un polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, dans laquelle un ou plusieurs des atomes de carbone peut être remplacé par un hétéroatome choisi parmi S, N, O et P, ou un radical à chaîne siliconée ou perfluorée.

30

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que X et X' représentent l'une des formules :



dans lesquelles :

R2 représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un

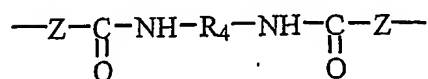
- 5 ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

R1 et R3, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C1-C30, linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

- 10 A- est un contre-ion physiologiquement acceptable.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupements L, L' et L'', identiques ou différents, représentent la formule :

15

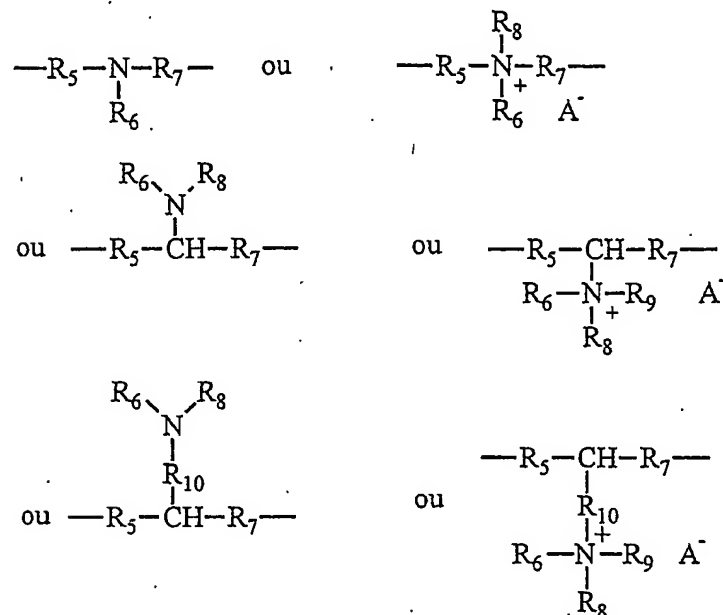


dans laquelle :

Z représente -O-, -S- ou -NH- ; et

- 20 R4 représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou non saturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupements P et P', identiques ou différents, représentent au moins l'une des formules suivantes :



5

dans lesquelles :

R<sub>5</sub> et R<sub>7</sub> ont les mêmes significations que R<sub>2</sub> défini dans la revendication 7;

R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> ont les mêmes significations que R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> définis dans la revendication 7 ;

10 R<sub>10</sub> représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P, et

A<sup>-</sup> est un contre-ion physiologiquement acceptable.

15 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que Y représente un groupe dérivé d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol ou de propylèneglycol, ou un groupe dérivé d'un polymère choisi parmi les polyéthers, les polyesters sulfonés et les polyamides sulfonés.



11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les polyuréthanes cationiques présentent une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 et 500 000, de préférence entre 1000 et 400 000 et en particulier entre 1000 et 300 000.

5

12- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polyuréthanes associatifs cationiques sont utilisés en une quantité pouvant varier de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de préférence de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

10

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit agent protecteur des matières kératiniques est choisi parmi les filtres UV, les agents antiradicalaires, les agents antioxydants, les vitamines, les provitamines et les séquestrants.

15

14. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que lesdits filtres UV sont choisis parmi les filtres hydrosolubles ou liposolubles, siliconés ou non siliconés et les nanoparticules d'oxydes minéraux dont la surface a éventuellement été traitée.

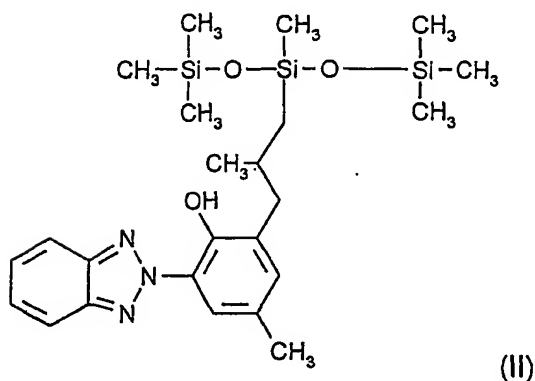
20

15 Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit filtre UV hydrosoluble est choisi parmi dans le groupe constitué par l'acide para-aminobenzoïque et ses sels, l'acide anthranilique et ses sels, l'acide salicylique et ses sels, l'acide hydroxycinnamique et ses sels, les dérivés sulfoniques de benz-x-azole et leurs sels, les dérivés sulfoniques du benzophénone et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzylidène camphre et leurs sels, les dérivés de benzylidène camphre substitués par une amine quaternaire et leurs sels, les dérivés des acides phtalydène-camphosulfoniques et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzotriazole, les polymères hydrophiles présentant, en outre et de par leur nature chimique, des propriétés de photoprotection contre le rayonnement UV leurs mélanges.

25  
30

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce que ledit filtre UV liposoluble est choisi parmi : les dérivés d'acide p-aminobenzoïque, tels que les esters ou amides d'acide p-aminobenzoïque ; les dérivés d'acide salicylique tels que les esters d'acide salicylique ; les dérivés de benzophénone ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés de diphenylacrylates ; les dérivés de benzofurannes ; les filtres UV polymères contenant un ou plusieurs résidus silico-organiques ; les esters d'acide cinnamique ; les dérivés de camphre ; les dérivés de trianilino-s-triazine ; l'ester éthylique de l'acide urocanique ; les benzotriazoles ; les dérivés d'hydroxyphényl triazine ; les bis-résorcinol-di-alkylaminotriazine ; et leurs mélanges.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que ledit filtre UV liposoluble est choisi parmi : l'octyl salicylate ; le 2-hydroxy-4-  
15 méthoxybenzophénone; le 4-tertobutyl 4'-méthoxydibenzoylméthane ; l'octocrylène ; le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyl; et le composé de formule (II) :



18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les agents conditionneurs sont choisis parmi les huiles de synthèse, les huiles minérales, les huiles végétales, les huiles fluorées ou perfluorées, les cires naturelles ou synthétiques, les silicones, les polymères cationiques, les composés de type céramide, les tensioactifs cationiques, les amines grasses, les acides gras et leurs dérivés, les alcools gras et leurs dérivés ainsi que les mélanges de ces différents composés.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les huiles de synthèse sont des polyoléfines de type polybutène, hydrogéné ou non, ou de type polydécène, hydrogéné ou non.

5

20. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

10

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 ou 20, caractérisée par le fait que ledit polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les cyclopolymères cationiques, les polysaccharides cationiques, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.

15

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que ledit cyclopolymère est choisi parmi les homopolymères du chlorure de diallyldiméthylammonium et les copolymères du chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide.

20

23. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que lesdits dérivés d'éther de cellulose quaternaires sont choisis parmi les hydroxyéthylcelluloses ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

25

24. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que lesdits polysaccharides cationiques sont choisis parmi les gommes de guar modifiées par un sel de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

30

25. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les silicones sont choisies parmi les polyorganosiloxanes insolubles dans la composition.

- 5 26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes sont des polyorganosiloxanes non volatils choisis parmi les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommés et résines de silicones, les polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

10

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que :

(a) les polyalkylsiloxanes sont choisis parmi :

- les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle ;
- les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol ;

- 15 - les polyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxanes ;

(b) les polyalkylarylsiloxanes sont choisis parmi :

- les polydiméthylméthylphénylsiloxanes, les polydiméthyldiphényl siloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité comprise entre  $1.10^{-5}$  et  $5.10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$  à 25°C ;

- 20 (c) les gommés de silicone sont choisies parmi les polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou sous forme de mélange dans un solvant ;

(d) les résines sont choisies parmi les résines constituées d'unités :  $R_3 \text{ Si O}_{1/2}$ ,  $R_2 \text{ Si O}_{2/2}$ ,  $R \text{ Si O}_{3/2}$ ,  $\text{Si O}_{4/2}$

- 25 dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle ;

(e) les silicones organo modifiées sont choisies parmi les silicones comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

- 30 28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que les gommés de silicone utilisées seules ou sous forme de mélange sont choisies parmi les structures suivantes :

- polydiméthylsiloxane

- polydiméthylsiloxane/méthylvinylsiloxanes,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxanes et les mélanges

5 suivants :

- des mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne et d'un polydiméthylsiloxane cyclique ;
- les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique ; et

10 - des mélanges de polydiméthylsiloxanes de viscosités différentes.

29. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que les silicones organomodifiées sont choisies parmi les polyorganosiloxanes comportant :

- 15 a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy ;
- b) des groupements aminés substitués ou non ;
- c) des groupements thiols ;
- d) des groupements alcoxylés,
- e) des groupements hydroxyalkyle,
- 20 f) des groupements acyloxyalkyle,
- g) des groupements alkyl carboxyliques,
- h) des groupements 2-hydroxyalkylsulfonates,
- i) des groupements 2-hydroxyalkylthiosulfonates,
- j) des groupements hydroxyacylamino.

25

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 25 à 29, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes sont choisis parmi les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol, les polyalkylarylsiloxanes, les mélanges de deux

30 PDMS constitués d'une gomme et d'une huile de viscosités différentes, les mélanges d'organosiloxanes et de silicones cycliques, les résines d'organopolysiloxanes.

31. - Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les composés de type céramides sont choisis parmi :
- le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - 5 - le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-béhenoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaroyl
  - 10 phytosphingosine,
  - le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol
  - le (bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide),
  - le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique .
  - 15 - le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine
- ou les mélanges de ces composés.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents protecteurs et/ou conditionneurs sont

20 présents à une concentration comprise entre 0,001 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,01 % et 10 % en poids.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,

25 caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et leurs mélanges.

34. Composition selon la revendication 33, caractérisée par le fait que le ou les agents tensioactifs sont présents à une concentration comprise entre 0,1% et

30 60% en poids, de préférence entre 1% et 40% en poids, et encore plus préférentiellement entre 5% et 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.

35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, d'après-shampooing, de composition pour la permanente, le défrisage, la coloration ou la  
5 décoloration des cheveux, de composition à rincer à appliquer entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage, de compositions lavantes pour le corps.
36. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des  
10 revendications précédentes pour le lavage ou pour le soin des matières kératiniques.
37. Procédé de traitement des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition  
15 cosmétique selon l'une des revendications 1 à 35, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.
38. Utilisation d'un polyuréthane associatif cationique tel que défini à l'une des revendications 1 à 11 dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique  
20 comprenant au moins un agent protecteur et/ou conditionneur.
39. Utilisation d'un polyuréthane associatif cationique tel que défini à l'une des revendications 1 à 11 dans une composition cosmétique comprenant un agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques pour améliorer le dépôt  
25 et/ou la fixation dudit agent protecteur sur les matières kératiniques.
40. Utilisation d'au moins un polyuréthane associatif cationique tel que défini à l'une des revendications 1 à 11 dans une composition cosmétique comprenant un agent protecteur des matières kératiniques pour augmenter l'efficacité de cet  
30 agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03426

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06 A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 807 957 A (KRAUSER SCOTT F ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) claims 6,16,30 -----	1-40

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 2002

Date of mailing of the international search report

12/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03426

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5807957	A	15-09-1998	AU 5903698 A	17-07-1998
			EP 0946621 A1	06-10-1999
			JP 2001507386 T	05-06-2001
			WO 9828355 A1	02-07-1998
<hr/>				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/03426

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/06 A61K7/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 807 957 A (KRAUSER SCOTT F ET AL) 15 septembre 1998 (1998-09-15) revendications 6,16,30 -----	1-40

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

**\* Catégories spéciales de documents cités:**

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 mars 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/03/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Beyss, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/03426

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5807957	A	15-09-1998	AU 5903698 A	17-07-1998
			EP 0946621 A1	06-10-1999
			JP 2001507386 T	05-06-2001
			WO 9828355 A1	02-07-1998
<hr/>				

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-40

Les revendications 1-40 présentes ont trait à une très grande variété de produits. Un fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces produits revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux produits préparés dans les exemples et leurs homologues proches.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.